

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000600

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-091049
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

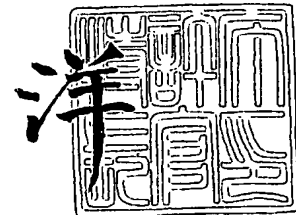
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 0 4 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 1 0 4 9]

出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040331
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 59/00
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 園部 健矢
【発明者】
 【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 谷村 徳孝
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100116713
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 酒井 正己
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094709
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 加々美 紀雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117145
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小松 純
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 165251
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0314744

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリアセタール樹脂 (A) 100 質量部に対して、平均粒径が $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径 (L) と粒子の平均短径 (d) の比である平均アスペクト比 (L/d) が 3 以下であり、かつその表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が 0.1 % 未満である炭酸カルシウム (B) 0.1 ~ 100 質量部、カルボン酸 (C) 0.01 ~ 10 質量部を配合してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 2】

炭酸カルシウム (B) が表面処理剤、付着剤または錯化剤によって表面処理をされていないことを特徴とする請求項 1 に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 3】

炭酸カルシウム (B) が球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリアセタール樹脂 (A) がコポリマーであることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】

カルボン酸 (C) が炭素数 8 から 36 までの飽和または不飽和脂肪酸であることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 6】

炭酸カルシウム (B) がポリアセタール樹脂組成物中、最大凝集粒子径において、 $5\ \mu\text{m}$ 以下で分散していることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のポリアセタール樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 8】

ポリアセタール樹脂組成物の製造方法において、ポリアセタール樹脂 (A) 100 質量部に対して、平均粒径が $0.01\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径 (L) と粒子の平均短径 (d) の比である平均アスペクト比 (L/d) が 3 以下であり、かつその表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が 0.1 % 未満である炭酸カルシウム (B) 0.1 ~ 100 質量部、カルボン酸 (C) 0.01 ~ 10 質量部の割合で配合することを特徴とするポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】

炭酸カルシウム (B) が表面未処理の炭酸カルシウムであることを特徴とする請求項 8 に記載のポリアセタール樹脂組成物の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明はポリアセタール樹脂と特定の炭酸カルシウムおよびカルボン酸を配合してなる、剛性、靱性、耐熱性などの機械的特性、さらに耐酸性が改良された、生産性に優れたポリアセタール樹脂組成物、その製造方法およびその成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアセタール樹脂はその優れた剛性、強度、靱性、耐疲労性、耐薬品性及び摺動性、耐熱性等に優れ、且つその加工性が容易であることから、エンジニアリングプラスチックとして、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品及びその他の機構部品を中心に広範囲にわたって用いられている。

【0003】

近年、各部品の軽量化や小型化の要求から、ポリアセタール樹脂のもつ従来の特徴を活かしつつ、さらに剛性や強度、耐熱性といった機械的特性の向上が求められつつある。そこで、一般的な手法として、ポリアミド等のエンジニアリングプラスチックの場合と同様に、ガラス繊維やタルク、ウラストナイト、炭素繊維などといった無機フィラーを配合してその機械的特性の向上が図られている。しかしながらポリアセタール樹脂の場合、ガラス繊維や無機フィラーを配合した場合、剛性、強度、耐熱性の改良には効果があるものの、外観が低下する傾向にあり、またポリアセタール樹脂の特徴である摺動性や耐疲労性、さらには靱性が著しく損なわれる場合があり、効果的な手法とはいえなかった。

【0004】

そこで、ポリアセタール樹脂と特定の表面処理を施された炭酸カルシウム又はタルクからなる樹脂組成物が開示されている（特許文献1）。この結果、従来の無機フィラーを配合した場合に生じていた靱性の低下を抑え、かつ表面の光沢を抑えることが可能となった。しかしながら、剛性、耐疲労性の観点では効果的な手法とはいえなかった。同様な例として、ポリアセタール樹脂に、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属に特定の接着促進剤を添加した樹脂組成物も開示されている（特許文献2）。上記技術では、炭酸カルシウム等の表面処理を施すための製造行程が必要であることや、表面処理することによって炭酸カルシウム等が微粉末、または凝集体となる場合があり、生産時の作業、取り扱いに不便となる場合があった。

【0005】

また、ポリアセタール樹脂と特定の粒径を有する炭酸カルシウム等の無機粉末および特定の脂肪酸エステルからなる摺動部材用ポリアセタール樹脂組成物（特許文献3）や、ポリアセタール樹脂に特定の添加剤、マグネシウム又はカルシウムの酸化物又は炭酸塩を配合してなる熱安定性に優れた組成物が開示されているが（例えば特許文献4）、剛性、靱性などの機械的特性を向上させるのには十分でないことがわかった。

【0006】

この問題を解決すべく、微細シリカや層状ケイ酸塩といった微細な無機フィラーをポリアセタール樹脂に配合する手法が開示されている（例えば特許文献5から8）。しかしながら、剛性、強度、耐熱性、摺動性などの改良に効果があるものの、靱性が損なわれる傾向にあり、電気機器や電気機器の機構部品、自動車部品によっては靱性が十分でないという問題があった。また使用する微細シリカや層状ケイ酸塩は微粉末であるため、生産時の作業、取り扱いに不便となる場合があった。

【0007】

さらに、一般的にポリアセタール樹脂は酸に対する耐性が劣る樹脂であり、成形品自体が腐食され、機械的物性が低下することが知られている。そのため、例えば水中に含まれる塩素が原因となり水回り用途での使用が制限されたり、自動車の燃料中に含まれる硫黄の酸化物が原因となり燃料ポンプでの使用が制限される場合があり、従来の技術では十分

部品の耐久性が得られない場合があった。このような耐酸性を改良する方法としてはポリアセタール樹脂に対して酸化亜鉛、ポリアルキレングリコールを添加することが知られているが（例えば特許文献9及び10）、いずれも機械的強度を改良するまでには至っていない。

【0008】

このように従来技術では、ポリアセタール樹脂の特徴である摺動性、耐薬品性、耐疲労性を保持しつつ、剛性、強度、靱性、耐疲労性、耐熱性、耐酸性等をバランスよく有することが困難であり、このようなポリアセタール樹脂組成物が望まれている。

【特許文献1】特許第2140744号公報

【特許文献2】特許第1662366号公報

【特許文献3】特許第2126313号公報

【特許文献4】特開平7-62199号公報

【特許文献5】特開平11-130933号公報

【特許文献6】特開平2000-129080号公報

【特許文献7】特開平2000-336241号公報

【特許文献8】特許第3140502号公報

【特許文献9】特開平7-150005号公報

【特許文献10】特開2001-11284号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、本来ポリアセタール樹脂が持つ特徴を有し、さらに剛性、靱性、耐熱性などの機械的特性および耐酸性に優れ、かつそれらがバランスよく改良され、しかも生産性および作業性に優れるポリアセタール樹脂組成物並びにその成形品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂と特定の炭酸カルシウムおよび脂肪酸を配合してなるポリアセタール樹脂組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

- (1) ポリアセタール樹脂(A) 100質量部に対して、平均粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以下であり、かつその表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満である炭酸カルシウム(B) 0.1~100質量部、カルボン酸(C) 0.01~10質量部を配合してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物、
- (2) 炭酸カルシウム(B)が表面処理剤、付着剤または錯化剤によって表面処理をされていないことを特徴とする上記(1)に記載のポリアセタール樹脂組成物、
- (3) 炭酸カルシウム(B)が球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のポリアセタール樹脂組成物、
- (4) ポリアセタール樹脂(A)がコポリマーであることを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
- (5) カルボン酸(C)が炭素数8から36までの飽和または不飽和脂肪酸であることを特徴とする上記(1)から(4)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、
- (6) 炭酸カルシウム(B)がポリアセタール樹脂組成物中、最大凝集粒子径において、 $5\mu\text{m}$ 以下で分散していることを特徴とする上記(1)から(5)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物、

【0012】

- (7) 上記(1)から(6)のいずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物からなる成形

品、

(8) ポリアセタール樹脂組成物の製造方法において、ポリアセタール樹脂 (A) 100 質量部に対して、平均粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径 (L) と粒子の平均短径 (d) の比である平均アスペクト比 (L/d) が 3 以下であり、かつその表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が 0.1% 未満である炭酸カルシウム (B) 0.1~100 質量部、カルボン酸 (C) 0.01~10 質量部の割合で配合することを特徴とするポリアセタール樹脂組成物の製造方法、

(9) 炭酸カルシウム (B) が表面未処理の炭酸カルシウムであることを特徴とする上記 (8) に記載のポリアセタール樹脂組成物の製造方法、
である。

【発明の効果】

【0013】

本発明のポリアセタール樹脂組成物及びその成形品は生産性、作業性に優れ、本来ポリアセタール樹脂が持つ特徴を有し、さらに剛性、靱性、耐熱性などの機械的特性、さらに耐酸性がバランスよく改良された効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明で用いられるポリアセタール樹脂 (A) は、公知のポリアセタール樹脂であって特に限定されるものではない。例えば、ホルムアルデヒド単量体又はその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーを単独重合して得られる実質上オキシメチレン単位のみから成るポリアセタールホモポリマーや、ホルムアルデヒド単量体又はその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、1, 3-ジオキソランや 1, 4-ブタンジオールホルマルなどのグリコールやジグリコールの環状ホルマル等の環状エーテル、環状ホルマルとを共重合させて得られたポリアセタールコポリマーを挙げることができる。

【0015】

ここで、ポリアセタールコポリマーのうち、より剛性、靱性、耐熱性のバランスに優れるといった観点から、好ましい 1, 3-ジオキソラン等のモノマーの添加量は、トリオキサン 1 mol に対して 0.1~60 mol% であり、より好ましくは 0.1~20 mol% であり、もっとも好ましくは 0.15~10 mol% である。

【0016】

また、ポリアセタールコポリマーとして、単官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる分岐を有する分岐型ポリアセタールコポリマーや、多官能グリシジルエーテルを共重合させて得られる架橋構造を有する架橋型ポリアセタールコポリマーも用いることができる。さらに、両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えばポリアルキレングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はホルムアルデヒドの環状オリゴマーを重合して得られるブロック成分を有するブロック型ポリアセタールホモポリマーや、同じく両末端または片末端に水酸基などの官能基を有する化合物、例えば水素添加ポリブタジエングリコールの存在下、ホルムアルデヒド単量体又はその 3 量体 (トリオキサン) や 4 量体 (テトラオキサン) 等のホルムアルデヒドの環状オリゴマーと環状エーテルや環状ホルマルとを共重合させて得られるブロック成分を有するブロック型ポリアセタールコポリマーも用いることができる。

【0017】

本発明において、上記ポリアセタール樹脂は一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いても差し支えない。

上記ポリアセタール樹脂のうち、剛性、靱性、熱安定性のバランスに優れるといった観点から、ポリアセタール樹脂 (A) としては、モノマー成分がランダムに結合したランダム型、ブロック型、分岐型または架橋型のポリアセタールコポリマーおよびこれらの混

合物が好ましく、さらにコストの観点からランダム型、ブロック型のポリアセタールコポリマーがより好ましい。

【0018】

本発明において、ポリアセタール樹脂(A)の製造方法は公知のポリアセタール樹脂の製造方法をとることができ、特に限定されるものではない。例えば、前記ポリアセタールホモポリマーの場合、高純度のホルムアルデヒドを有機アミン、有機あるいは無機の錫化合物、金属水酸化物のような塩基性重合触媒を含有する有機溶媒中に導入して重合し、重合体を濾別した後、無水酢酸中、酢酸ナトリウムの存在下で加熱してポリマー末端をアセチル化して製造する方法をあげることができる。

【0019】

また、前記ポリアセタールコポリマーの場合、高純度のトリオキサンおよび、エチレンオキシドや1, 3-ジオキソランなどの共重合成分、分子量調整用の連鎖移動剤をシクロヘキサンのような有機溶媒中に導入し、三弗化ホウ素ジエチルエーテル錯体のようなルイス酸等の重合触媒を用いてカチオン重合した後、触媒の失活と末端基の安定化をおこなうことによる製造法、あるいは溶媒を全く使用せずに、コニーダー、2軸スクリュウ式連続押出混練機、2軸パドル型連続混合機等のセルフクリーニング型押出混練機の中へトリオキサン、共重合成分、分子量調整用の連鎖移動剤および触媒を導入して塊状重合した後さらに水酸化コリン蟻酸塩等の第4級アンモニウム化合物を添加して不安定末端を分解除去して製造する方法等をあげることができる。

【0020】

上記ポリアセタール樹脂のメルトフローインデックスMFI (ASTM-D1238で測定)は特に限定されるものではないが、加工性の観点から、好ましくは0.1g/10分~150g/10分、さらに好ましくは0.5g/10分~130g/10分、最も好ましくは1g/10分~100g/10分である。

【0021】

本発明で用いられる炭酸カルシウム(B)は平均粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以下であり、その表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満であるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、コロイド状炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、乾式または湿式重質炭酸カルシウムなどで上記範囲を満たすものをあげることができる。

【0022】

ここで、本発明では炭酸カルシウムの粒子のうち、最も長い軸の長さを長径、それと対応する最も短い軸の長さを短径と定義して用いる。また、平均粒径、平均長径、平均短径、平均アスペクト比とは、単位体積中に長径 L_i 、短径 d_i の炭酸カルシウムが N_i 個存在するとき、

$$\text{平均粒径} = \text{平均長径} = \sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i$$

$$\text{平均短径 } d = \sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i$$

$$\text{平均アスペクト比 } L/d = (\sum L_i^2 N_i / \sum L_i N_i) / (\sum d_i^2 N_i / \sum d_i N_i)$$

と定義して用いる。より具体的には、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて検査する炭酸カルシウムのサンプリングを行い、これを用いて粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し、無作為に選んだ最低100個の炭酸カルシウムの粒子からそれぞれ長さを測定し求める。

【0023】

ここで、本発明のポリアセタール樹脂組成物の剛性、靱性のバランスに優れ、また耐疲労性にも優れるといった観点から好ましい平均粒径は $0.05\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.10\mu\text{m} \sim 0.40\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.13\mu\text{m} \sim 0.25\mu\text{m}$ である。さらに、同様の理由から、好ましい平均アスペクト比は2.0以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、最も好ましくは1.3以下である。

【0024】

本発明で用いられる炭酸カルシウムは上記平均粒径および平均アスペクト比の範囲内であるものであればその粒子各々の形状に関しては特に限定されるものではない。例えば、炭酸カルシウムの各々の形状が球状、立方体状、直方体状、紡錘状、円柱状、板状、針状、不定形およびこれらの混合物であってよい。ここで、形状は前記形状に数学上正確に分類されなくとも、類似的に分類されるものであってよい。なかでも、剛性、靱性のバランスに優れ、また耐疲労性にも優れるといった観点から、好ましい形状としては、球状、立方体状、直方体状、不定形およびこれらの混合物であり、さらに好ましくは球状、立方体状、およびこれらの混合物であり、最も好ましくは球状、立方体状のいずれか単独で構成された形状である。これらの形状は平均粒径、平均アスペクト比を求めたときと同様に走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて炭酸カルシウムの粒子像を倍率1千倍から5万倍で撮影し、無作為に選んだ最低100個の炭酸カルシウムの粒子の形状観察から判断する。

【0025】

上記炭酸カルシウムは一種類で用いてもよいし、さらに二種類以上、例えば粒径や形状の異なるものを混合、併用して用いても、混合後の粒子全体において本発明でいう平均粒径および平均アスペクト比の範囲内に収まるのであれば差し支えない。

本発明で用いられる炭酸カルシウム（B）は、表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満であることが必須である。

【0026】

ここで、表面処理剤、付着剤または錯化剤とは、例えば「分散・凝集の解明と応用技術、1992年」（北原文雄監修・（株）テクノシステム発行）の232～237ページに記載されているようなアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などを用いることができる。また、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、さらには脂肪酸（飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸）、脂環族カルボン酸及び樹脂酸や金属石鹸をあげる。従来これら表面処理剤、付着剤、錯化剤は、樹脂との接着性、分散性を向上するために添加される場合が多く、その配合量としては炭酸カルシウム等の無機フィラーに対して、数%から10%が一般的である。

【0027】

しかしながら本発明では表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分を0.1%未満、より好ましくは実質上これら表面処理剤等を使用することなく、ポリアセタール樹脂中への炭酸カルシウムの分散が達成でき、さらに密着性に優れ、それにとまって機械的物性等の向上を達成することができる点が特徴である。ここで、本発明でいう表面処理剤、付着剤、錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満である炭酸カルシウムとは、例えば、コロイド状炭酸カルシウムの製造工程において、コロイド状スラリーから炭酸カルシウムを分離、乾燥する際に作業効率上付着剤等が微量に用いられていてもよいということをしている。

【0028】

そのため本発明では炭酸カルシウムを上記表面処理剤等で処理する製造行程を省略できる利点がある。また、炭酸カルシウムを表面処理剤等で処理した場合、嵩密度が上昇し、取り扱い時に大気中に舞いだしたり、もしくは逆に粒子が硬く凝集する傾向がある。そのため、ポリアセタール樹脂組成物の製造時に作業環境が悪化する、作業の手間がかかる等の問題が生じる場合がある。さらには熔融混練を用いてポリアセタール樹脂組成物を生産する際、熔融混練機への定量的な供給が困難となり、得られる樹脂組成物の品質的な観点から問題となる場合がある。本発明によれば上記のような問題が生じることなく、生産性、すなわち製造工程、作業環境、品質に優れたポリアセタール樹脂組生物を得ることができる。

【0029】

本発明で用いられる炭酸カルシウムにおいて、その表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満であることは熱重量分析（TGA）法によって確認することができる。具体的には、炭酸カルシウムを熱重量分析機（TGA）にかけ、100℃

まで100℃/分で昇温し、そのまま10分熱処理し炭酸カルシウムの水分を除去後、550℃まで100℃/分で昇温、そのまま60分熱処理を行なう。その後、上記有機成分の量 = $[(100℃、10分熱処理完了後の質量) - (550℃、60分熱処理完了後の質量)] / (100℃、10分熱処理完了後の質量) \times 100 (\%)$ で求めることができる。ここで、本発明のポリアセタール樹脂組成物の製造上取り扱いが容易であるという観点から、上記有機成分の量において、好ましくは0.08%未満であり、さらに好ましくは0.05%未満であり、最も好ましくは0.01%未満である。

【0030】

本発明で用いられるカルボン酸(C)としては例えば、脂肪族および芳香族のモノ、ジ、トリカルボン酸およびこれらの一部が水酸基等の置換基が導入されているものなど、公知のものであれば特に限定されない。例えば、飽和脂肪酸として、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸などを、不飽和脂肪酸として、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リシノール酸などを、脂環式カルボン酸として、ナフテン酸などを、樹脂酸として、アビエチン酸、ピマル酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸などをあげることができる。

【0031】

なかでもコスト的な観点から好ましくは飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸、樹脂酸を挙げることができ、さらにポリアセタール樹脂への分散性、および色目に優れるといった観点から飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸が好ましく、さらに樹脂組成物において成形品表面へのカルボン酸のブリードまたはMDなどの観点から炭素数8から36、さらに好ましくは10から30、最も好ましくは12から24である飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸が好ましい。

【0032】

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂(A)100質量部に対し、平均粒径が $0.01\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径(L)と粒子の平均短径(d)の比である平均アスペクト比(L/d)が3以下であり、かつその表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満である炭酸カルシウム(B)0.1~100質量部、カルボン酸(C)0.01~10質量部を配合してなることを特徴とする。上記範囲内であれば生産時の作業性に優れ、かつポリアセタール樹脂本来もつ耐熱性や耐熱水性などの長期耐久性、繰り返し衝撃などの耐疲労性を維持しながら剛性、靱性が向上し、さらに耐酸性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0033】

ここで、得られるポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛性、靱性のバランスを有するという観点から好ましい炭酸カルシウム(B)の配合量は、ポリアセタール樹脂(A)100質量部に対して5.0~80質量部であり、さらに好ましくは10質量部を超えて60質量部であり、さらにより好ましくは15質量部を超えて50質量部であり、最も好ましくは18質量部を超えて40質量部である。また、得られるポリアセタール樹脂組成物の着色や熱安定性に優れるといった観点からカルボン酸(C)の配合量は、ポリアセタール樹脂(A)100質量部に対して0.05~5質量部であり、さらに好ましくは0.10~3質量部であり、最も好ましくは0.20~1.5質量部である。

【0034】

本発明において、得られるポリアセタール樹脂組成物が、よりよい剛性、靱性のバランスを有するという観点から、樹脂組成物中の炭酸カルシウム(B)が、最大凝集粒子径に於いて好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、さらに最も好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下で分散していることである。さらに理想的には炭酸カルシウムの平均粒径で単分散していることである。ここで、最大凝集粒径とは、樹脂組成物中の炭酸カルシウム(B)の二次凝集をおこしている粒子の最大の大きさを表す。ここで、最大凝集粒子径は、樹脂組成物のペレットからASTMD638のTYPE I試験片を成形し、この試験片の中央部、樹脂流動方向に垂直な面の薄片をマイクロトムなど

によって切り出し、透過型電子顕微鏡（TEM）（例えば、写真倍率1.0万倍から5.0万倍の範囲で凝集の大きさに応じて選択）により観察し、その値の最大値を示す。

【0035】

本発明のポリアセタール樹脂組成物の製造方法は、ポリアセタール樹脂（A）を溶媒に溶解させた後に各種成分またはその一部を添加、混合し、溶媒を除去する方法、ポリアセタール樹脂（A）の加熱溶融物に各種成分またはその一部を添加、混合する方法、予め作成した各種成分またはその一部をマスターバッチとして添加する方法、またはこれらを組み合わせた方法など特に限定されるものではない。これらのうち、生産性に優れる観点から好ましい製造方法としてはポリアセタール樹脂の加熱溶融物に各主成分を添加、混合する方法、すなわち溶融混練法をあげることができる。

【0036】

上記溶融混練により製造する場合、その装置としては、一般に実用されている混練機が適用できる。例えば、一軸又は多軸混練押出機、ロール、バンバリーミキサー等を用いればよい。中でも、減圧装置、及びサイドフィーダー設備を装備した2軸押出機が最も好ましい。溶融混練の方法は、全成分を同時に混練する方法、あらかじめ予備混練したブレンド物を用いて混練する方法、更に押出機の途中から逐次、各成分をフィードし、混練する方法などをあげることができる。また、炭酸カルシウム（B）をあらかじめ溶媒に分散させ、このスラリー状態で添加することも可能である。その場合、液体添加ポンプを用いてフィードすることも可能である。

【0037】

ここで、溶融混練の条件は、特に制限されるものではないが、減圧度に関しては、0～0.07Mpaが好ましい。混練の温度は、JISK7121に準じた示差走査熱量（DSC）測定で求まる融点又は軟化点より1～100℃高い温度が好ましい。より具体的に180度から240度である。混練機での剪断速度は100（SEC⁻¹）以上であることが好ましく、混練時の平均滞留時間は、1～15分が好ましい。樹脂組成物中の溶媒は1質量%以下であることが好ましい。上記範囲内であれば、生産性に優れ、得られるポリアセタール樹脂組成物の変色を抑える傾向にあり、剛性、靱性、耐熱性、耐酸性にすぐれた樹脂組成物を得ることができる。

【0038】

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、更に適当な公知の添加剤を必要に応じて配合することができる。具体的には、酸化防止剤、熱安定剤、耐候（光）安定剤、離型（潤滑）剤、結晶核剤、無機充填材、導電材、熱可塑性樹脂、および熱可塑性エラストマー、顔料などをあげることができる。

【0039】

上記酸化防止剤は、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤をあげることができ、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤がポリアセタール樹脂の酸化劣化を抑えるとともに変色がおこらない傾向にあり好ましい。

【0040】

上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては例えば、*n*-オクタデシル-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-（3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオールビス-〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート〕、1, 4-ブタンジオールビス-〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス-〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル）-プロピオネート〕、テトラキス〔メチレン-3-（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、3, 9-ビス〔2-〔3-（3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕-1,

1-ジメチルエチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン、N, N'-ビス-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-テトラメチレン-ビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール) プロピオニルジアミン、N, N'-ビス-[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール) プロピオニル] ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル) アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、N, N'-ビス[2-{3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] オキシアミド等をあげることができる。中でもより好ましくは、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート] 及びテトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンである。これらは一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いてもよい。

【0041】

上記熱安定剤とは、ポリアセタール樹脂に熱がかかった場合、樹脂中に残留する、もしくは樹脂が分解して発生するホルムアルデヒド、およびホルムアルデヒドが酸化されて生じるギ酸を捕捉する捕捉剤であって、公知のものであれば特に限定されるものではない。

ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、(イ) ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体、(ロ) アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩およびアルコキシド等をあげることができる。

【0042】

上記(イ) ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体としては、(1) ジシアンジアミド、(2) アミノ置換トリアジン、(3) アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物、(4) ポリアミド樹脂、(5) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体、(6) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体、(7) アミン、アミド、尿素、ヒドラジン誘導体及びウレタン等窒素基を含有する化合物、および重合体などをあげることができる。

【0043】

上記(2) アミノ置換トリアジンとしては、例えば、グアナミン (2, 4-ジアミノ-6-*s y m*-トリアジン)、メラミン (2, 4, 6-トリアミノ-*s y m*-トリアジン)、N-*t*-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアルキルメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N''-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン (2, 4-ジアミノ-6-フェニル-*s y m*-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-メチル-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-*t*-ブチル-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-*s y m*-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-*s y m*-トリアジン (アメリン)、N, N', N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン等をあげることができる。

【0044】

上記(3) アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物としては、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等がある。これらの中で、ジシアンジアミド、メラミン及びメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物が好ましい。

上記(4) ポリアミド樹脂としてはポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド12等及びこれらの共重合体、例えば、ポリアミド6/66、ポリアミド6/66/610、ポリアミド6/612、または混合物 (ブレンド品) をあげることができる。

【0045】

上記(5) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体としては、ポリ-β-アラニン共重合体をあげることができる。これらのポリマーは特公平6-12259号、特公平5-87096号、特公平5-47568号及び特開平3-234729号の各公報記載の方法で製造することができる。

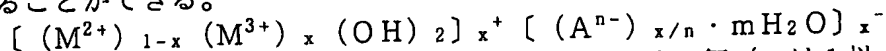
上記(6) アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体は、特開平3-28260号公報記載の方法で製造することができる。

【0046】

上記(ロ) アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩およびアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、該金属の炭酸塩（ただし炭酸カルシウムを除く）、りん酸塩、けい酸塩、ほう酸塩、カルボン酸塩、さらには層状複水酸化物をあげることができる。該カルボン酸塩のカルボン酸は、脂肪族酸（飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸）、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸などをあげることができるが、熱安定性にすぐれ、またポリアセタールへの分散性に優れるといった観点から10～36個の炭素原子を有する脂肪酸（飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸）が好ましく、これらの脂肪酸はヒドロキシル基で置換されていてもよい。上記飽和脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ペヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸をあげることができる。上記不飽和脂肪族カルボン酸は、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、プラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸などをあげることができる。また、アルコキシドとして、上記金属のメトキシド、エトキシドなどをあげることができる。

【0047】

上記層状複水酸化物としては例えば下記一般式で表されるハイドロタルサイト類をあげることができる。



〔式中、 M^{2+} は2価金属、 M^{3+} は3価金属、 A^{n-} はn価（nは1以上の整数）のアニオンを表わし、xは、 $0 < x \leq 0.33$ の範囲にあり、mは正の数である。〕

一般式(1)において、 M^{2+} の例としては Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等、 M^{3+} の例としては、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 In^{3+} 等、 A^{n-} の例としては、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、シュウ酸イオン、サリチル酸イオンなどをあげることができる。特に好ましい例としては CO_3^{2-} 、 OH^- をあげることができる。具体例としては、 $Mg_{0.75}Al_{10.25}(OH)_2(CO_3)_{0.125} \cdot 0.5H_2O$ で示される天然ハイドロタルサイト、 $Mg_{4.5}Al_{12}(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.3}Al_{12}(OH)_{12} \cdot 6CO_3$ 等で示される合成ハイドロタルサイトをあげることができる。これらのハイドロタルサイト類は一種類、もしくは二種類以上の混合物で用いてもよい。

【0048】

上記耐候（光）安定剤としては、(イ) ベンゾトリアゾール系物質、(ロ) シュウ酸アニリド系物質および(ハ) ヒンダードアミン系物質をあげることができる。

上記(イ) ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-イソアミルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベン

ゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル]ベンゾトリアゾールである。

【0049】

上記(ロ)シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等をあげることができる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0050】

上記(ハ)ヒンダードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-オキサレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-マロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-アジバート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-テレフタレート、1,2-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-エタン、 α , α' -ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)-p-キシレン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-トリレン-2,4-ジカルバメート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ヘキサメチレン-1,6-ジカルバメート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシレート、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ベンゼン-1,3,4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質は一種類、または二種類以上混合して用いても良い。また上記ベンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましい。

【0051】

前記離型(潤滑)剤として、アルコール、およびアルコールと脂肪酸のエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、脂肪酸アミド、ポリオキシアルキレングリコール、平均重合度が10~500であるオレフィン化合物、シリコンオイルをあげることができる。

【0052】

アルコールとしては1価アルコール、多価アルコールがあり、例えば1価アルコールの例としては、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ペヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、2-ヘキシルデカノール、2-イソヘプチルイシウンデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-ラチルステアリンアルコール、ユニリンアルコールをあげること

ができる。多価アルコールとしては、2～6個の炭素原子を含有する多価アルコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコールジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールをあげることができる。

【0053】

アルコールと脂肪酸のエステルとしては脂肪酸化合物の内、好ましくはパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸から選ばれた脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールから選ばれた多価アルコールとから誘導された脂肪酸エステルの化合物がある。これらの脂肪酸エステル化合物の水酸基は有っても良いし、無くても良い。例えば、モノエステルであってもジエステル、トリエステルで有っても良い。またホウ酸等で水酸基が封鎖されていても良い。

【0054】

好ましい脂肪酸エステルとしては、例えばグリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリントリパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノベヘネート、グリセリンジベヘネート、グリセリントリベヘネート、グリセリンモノモンタネート、グリセリンジモンタネート、グリセリントリモンタネート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールジパルミテート、ペンタエリスリトールトリパルミテート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジベヘネート、ペンタエリスリトールトリベヘネート、ペンタエリスリトールモノモンタネート、ペンタエリスリトールジモンタネート、ペンタエリスリトールトリモンタネート、ペンタエリスリトールテトラモンタネート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタントリパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノベヘネート、ソルビタンジベヘネート、ソルビタントリベヘネート、ソルビタンモノモンタネート、ソルビタンジモンタネート、ソルビタントリモンタネート、ソルビトールモノパルミテート、ソルビトールジパルミテート、ソルビトールトリパルミテート、ソルビトールモノステアレート、ソルビトールジステアレート、ソルビトールトリステアレート、ソルビトールモノベヘネート、ソルビトールジベヘネート、ソルビトールトリベヘネート、ソルビトールモノモンタネート、ソルビトールジモンタネート、ソルビトールトリモンタネートである。また、ホウ酸等で水酸基を封鎖した脂肪酸エステル化合物としてグリセリンモノ脂肪酸エステルのホウ酸エステルもあげられる。

【0055】

アルコールとジカルボン酸のエステルは、アルコールとしてメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、2-ペンタノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-ノニルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の飽和・不飽和アルコールと、ジカルボン酸としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、ブラジリン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等とのモノエステル、ジエステルである。

【0056】

脂肪酸アミドとしては、炭素数16以上の脂肪酸カルボン酸と脂肪酸アミンもしくは脂肪酸ジアミンよりなる脂肪酸アミド化合物が用いられる。かかる脂肪酸アミドを構成するカルボン酸としては、パルミチン酸、イソパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、

酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、セトレイン酸、エルカ酸等をあげることができる。また、アミンおよびジアミンとしてはアンモニア、エチレンジアミン等をあげることができる。かかるアミド化合物の例としてはステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、エチレンビスオレイルアミド等をあげることができる。

【0057】

ポリオキシアルキレングリコールとして、例えば第一のグループとして、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物をあげることができる。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックポリマー等をあげることができる。これらの重合モル数の好ましい範囲は5～1000、より好ましい範囲は10～500である。

【0058】

第二のグループは、第一のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～50）、ポリエチレングリコールセチルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～20）、ポリエチレングリコールステアリルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールラウリルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数2～100）、ポリエチレングリコールオキシルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数4～50）等をあげることができる。

【0059】

第三のグループは、第一のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート（エチレンオキサイド重合モル数2～30）、ポリエチレングリコールモノステアレート（エチレンオキサイド重合モル数2～50）、ポリエチレングリコールモノオレエート（エチレンオキサイド重合モル数2～10）等をあげることができる。

【0060】

平均重合度が10～500であるオレフィン化合物とは下記一般式で示される化合物である。



（式中、 R^1 、 R^2 は水素、アルキル基、アリール基、エーテル基より選ばれ、各々同一でも異なっても良い。 n は平均重合度で10～500である。）

アルキル基としては、例えばエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基等であり、アリール基としては、例えばフェニル基、 p -ブチルフェニル基、 p -オクチルフェニル基、 p -ノニルフェニル基、ベンジル基、 p -ブチルベンジル基、トリル基、キシリル基等がある。またエーテル基としては例えばエチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基等がある。具体的にオレフィン化合物を構成するモノマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2, 3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等で表されるオレフィン系モノマー、又は、アレン、1, 2-ブタジエン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、シクロペンタジエン等で表されるジオレフィン系モノマーがある。

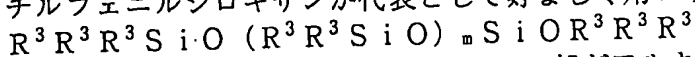
【0061】

これらオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であってもかまわない。オレフィン化合物がジオレフィン系モノマーを重合して得られる化合物である場合は熱安定性向上の観点から慣用の水素添加法を用いて炭素-炭素

不飽和結合を極力少なくしたオレフィン化合物を用いる方が好ましい。オレフィン化合物を構成するオレフィン単位の平均重合度 n は10～500の間にある必要があり、好ましくは15～300の範囲である。平均重合度 n が10より小さい場合は長期の潤滑特性が低下すると共に金型汚染性へも悪影響を与えるため好ましくない。 n が500より大きい場合は、初期の潤滑特性が大きく低下するため好ましくない。

【0062】

上記シリコンオイルとしては下記一般式で示されるポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサンが代表として好ましく用いられる。



(式中、 R^3 はメチル基であるが、その一部がアルキル基、フェニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化フェニル基、ポリアルキレングリコール等であっても良い。) また、ジメチルシロキサンのメチル基の一部が、クロロフェニル基に代表されるハロゲン化フェニル基、C8以上のアルキル基、ポリエチレングリコール含有基、C8以上の脂肪族カルボン酸の誘導体である高級脂肪族エステル基、トリフルオロメチル基に代表されるハロゲン化アルキル基などの各種置換基に代替された変性ポリオルガノシロキサンについても使用可能である。本発明において用いられるシリコンオイルは動粘度(25℃)が100～10万cstの範囲のものが好ましい。

【0063】

前記無機充填剤は繊維状、粉粒子状、板状及び中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維等の無機質繊維があげられる。また、繊維長の短いチタン酸カリウムウイスキー、酸化亜鉛ウイスキー等のウイスキー類も含まれる。なお、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機繊維状物質も使用する事が出来る。

【0064】

粉粒子状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、ウォラストナイトの如き珪酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属硫酸塩、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、その他炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素、各種金属粉末等があげられる。板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。中空状充填剤としては、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等があげられる。

【0065】

これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。これらの充填剤は表面処理されたもの、未表面処理のもの、何れも使用可能であるが、成形表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用のほう好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。具体的にはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、n-ブチルジルコネート等が挙げられる。

【0066】

上記顔料としては、無機顔料及び有機顔料がある。無機顔料とは樹脂の着色用として一般的に使用されているものをいい、例えば、硫化亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、チタンイエロー、酸化鉄、群青、コバルトブルー、燃成顔料、炭酸塩、りん酸塩、酢酸塩やカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等をいい、有機顔料とは縮合アゾ系、イソインドリン系、モノアゾ系、ジアゾ系、ポリアゾ系、アンスラキノ系、複素環系、ペンノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ベリレン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系等の顔料である。

【0067】

本発明で得られるポリアセタール樹脂組成物は、従来ポリアセタール樹脂が持つ長期耐久性を有し、かつ剛性、靱性、耐熱性、さらには耐酸性に優れるため、様々な用途の成形品に使用することが可能である。

【0068】

かかる成形品は、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、アイドラギア、プーリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッター、リール、シャフト、関節、軸、軸受け及び、ガイド等に代表される機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品、シャーシ、トレイ、側板、プリンター及び複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、VTR (VideoTapeRecorder)、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラ及び、デジタルカメラに代表されるカメラ、またはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、DAT、LD (Laser Disk)、MD (MiniDisk)、CD (CompactDisk) [CD-ROM (ReadonlyMemory)、CD-R (Recordable)、CD-RW (Rewritable)を含む]、DVD (DigitalVideoDisk) [DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM (RandomAccessMemory)、DVD-Audioを含む]、その他光ディスクドライブ、MFD、MO、ナビゲーションシステム及びモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器用部品、電気機器用部品、電子機器用部品、自動車用の部品として、ガソリントank、フューエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリントankフランジ等に代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウインドウレギュレータ、スピーカーグリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリップリング、プレスボタン等に代表されるシートベルト周辺部品、コンピスイッチ部品、スイッチ類及び、クリップ類の部品、さらにシャープペンシルのペン先及び、シャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台及び、排水口及び、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構及び、商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスター及び、ボタン、散水用のノズル及び、散水ホース接続ジョイント、階段手すり部及び、床材の支持具である建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器及び住宅設備機器に代表される工業部品として好適に使用できる。

【0069】

[実施例]

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において記載した評価は、以下の方法により実施した。

(1) メルトフローインデックス (MFI: g/10分)

ASTMD1238により東洋精機(株)製のMELT INDEXERを用いて190℃、2160gの条件下で測定した。

【0070】

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

炭酸カルシウムの粒子の平均粒径、平均アスペクト比 (平均長径および平均短径の測定) および形状の観察には以下の装置を用いて求めた。

ファインコーター: 日本電子(株)製JFC-1600

コーティング条件は30mA、60秒間で行った。

走査型電子顕微鏡: 日本電子(株)製JSM-6700F

測定条件は加速電圧9.00kV、印加電流10.0μAで行った。

平均粒径は、得られた粒子像から無作為に選択した最低100個の粒子についてそれぞれの長径を計測し、平均粒径=平均長径= $\sum Li^2 Ni / \sum Li Ni$ の式に従って求めた。平均アスペクト比は、得られた粒子像から無作為に選択した最低100個の粒子についてそれぞれの長径、短径を計測し、平均長径= $\sum Li^2 Ni / \sum Li Ni$ 、平均短径 $d = \sum d$

$i^2Ni/\Sigma diNi$ 、平均アスペクト比 $L/d = (\Sigma Li^2Ni/\Sigma LiNi) / (\Sigma di^2Ni/\Sigma diNi)$ の式に従って求めた。

【0071】

(3) 炭酸カルシウムに付着の有機成分の量

パーキンエルマー (株) 製のTGA-7を用いて炭酸カルシウム約10mgを100℃まで100℃/分で昇温、そのまま10分間熱処理し、その後550℃まで100℃/分で昇温、そのまま60分熱処理し、その後の下記の式から有機成分の量を求めた。

有機成分の量 = $[(100^\circ\text{C}、10\text{分熱処理完了後の質量}) - (550^\circ\text{C}、60\text{分熱処理完了後の質量})] / (100^\circ\text{C}、10\text{分熱処理完了後の質量}) \times 100 (\%)$

【0072】

(4) ポリアセタール樹脂組成物の生産性、作業性の評価

ポリアセタール樹脂と炭酸カルシウムおよび酸化防止剤等の添加剤を目的の成分量となるよう計量および添加し、その後溶融混練しポリアセタール樹脂組成物を生産する際、その生産性を評価した。

(4-1) 計量、配合時

特に問題も必要なく計量、配合ができた場合 ○

炭酸カルシウムが微粉末となり大気中に舞いだし作業環境が悪くなる、または炭酸カルシウムが凝集し、粉碎する必要がある等、計量、配合に問題を要した場合 ×

(4-2) 溶融混練時

溶融混練時に異臭等が発生するか否かを確認した。

異臭なく溶融混練ができた場合 ○

異臭を感じた場合 △

異臭が発生し、目にしみる、のどが痛む等の作業環境上問題が発生した場合 ×

【0073】

(5) 無機灰分の含有量 (質量部/100質量部ポリアセタール樹脂組成物)

ポリアセタール樹脂組成物を $80 \pm 1^\circ\text{C}$ で8時間乾燥し冷却する。磁器のルツボに、乾燥した樹脂組成物を1gとり、 $550 \pm 1^\circ\text{C}$ の電気炉で60分間灰化し、冷却後、その質量をはかり、無機灰分の含有量を定量した。

【0074】

(6) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

炭酸カルシウムの最大凝集粒子径の観察

射出成形機 (住友重機械工業 (株) 製SH-75) を用いて、シリンダー温度 200°C 、金型温度 70°C に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件でASTMD638のTYPE I試験片を成形し、Reichert Nissei製クライオミクロトームを用いて試験片の中央部、樹脂流動方向に垂直な面から約50nmの超薄切片を作成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は、日立製作所 (株) 製HF2000用いて、5000~3.0万倍の明視野像を撮影し、二次凝集粒子各々についてその最大の大きさを測定し、その値の最大値を最大凝集粒子径とした。ただし、凝集を形成する各粒子の大きさが、添加した炭酸カルシウムの平均粒径よりも明らかに大きい場合は他の添加剤であると判断し、測定からはずした。

【0075】

(7) ポリアセタール樹脂組成物の物性

射出成形機 (住友重機械工業 (株) 製SH-75) を用いて、シリンダー温度 200°C 、金型温度 70°C に設定し、射出15秒、冷却25秒の射出成形条件で評価用ダンベル片、短冊片を得た。

(71) 曲げ弾性率 (GPa) および曲げ強度 (MPa)

ASTM D790に準じて行った。

(72) 引張り強度 (MPa) および引張り伸度 (%)

ASTM D638に準じて行った。

(73) ノッチ付きIzod衝撃強度

ASTM D256 に準じて行った。

【0076】

(7-4) 耐酸性試験

射出成形機（住友重機械工業（株）製 SH-75）を用いて、シリンダー温度 200℃、金型温度 70℃ に設定し、射出 15 秒、冷却 25 秒の射出成形条件で JIS 3 号タイプの評価用ダンベル片を得た。このダンベル片をガラス製耐圧ビンに入れ、ここに 0.1 N ギ酸水溶液と 0.1 N 硫酸水溶液をそれぞれ等体積量まぜあわせて作成した混合水溶液を加えて密閉し、130±5℃ で 6 時間加熱処理を行った。その後、ダンベル片を流水で洗浄し、23℃、湿度 50% で 48 時間乾燥した。その際の質量減、引っ張り伸度保持率、引っ張り強度保持率を以下の式に従って算出した。

質量減 = (試験後のダンベル片の質量) / (試験前のダンベル片の質量) × 100 (%)
引っ張り伸度または引っ張り強度保持率 = (試験後の引っ張り伸度または引っ張り強度) / (試験前の引っ張り伸度または引っ張り強度) × 100 (%)

【0077】

(7-5) ホルムアルデヒド発生速度 (ppm/min) の測定方法

窒素気流下 (50 NL/hr) において、230℃、90 分間加熱溶融し、ポリアセタール樹脂組生物から発生するホルムアルデヒドガスを水に吸収した後、亜硫酸ソーダ法により滴定し、加熱開始から 90 分までのホルムアルデヒド発生速度を求めた。この際発生するホルムアルデヒドは、ポリアセタール樹脂組成物に残留するホルムアルデヒド、およびポリアセタール樹脂の不安定末端の分解もしくは主鎖の分解によって発生するホルムアルデヒド由来であり、この値が低いほど耐熱性に優れる。

【0078】

また、実施例、比較例には下記成分を用いた。

<ポリアセタール樹脂>

熱媒を通すことができるジャケット付きの 2 軸パドル型連続重合機を 80℃ に調整し、トリオキサンを 4 kg/hr、モノマーとして 1,3-ジオキソランを 42.8 g/h (トリオキサン 1 mol に対して、1.3 mol%)、連鎖移動剤としてメチラルを 5.1 g/h 連続的に添加した。さらに、重合触媒として三フッ化硼素ジ n ブチルエーテートを連続的に添加し、重合を行なった。重合機より排出されたポリアセタールをトリエチルアミン 0.1% 水溶液中に投入し重合触媒の失活を行なった。

【0079】

失活されたポリアセタールを遠心分離機でろ過した後、ポリアセタール 100 質量部に對して、第 4 級アンモニウム化合物として水酸化エチルコリン蟻酸塩 (トリエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムフォルメート) を含有した水溶液 1 質量部を添加して均一に混合した後 120℃ で乾燥した。水酸化エチルコリン蟻酸塩の添加量は、添加する水酸化エチルコリン蟻酸塩を含有した水溶液中の水酸化エチルコリン蟻酸塩の濃度を調整することにより行い、窒素量に換算して 20 質量 ppm とした。乾燥後、ベント付き 2 軸スクリュウ式押出機に供給し、押出機中の溶融しているポリアセタール 100 質量部に対して水を 0.5 質量部添加し、押出機設定温度 200℃、押出機における滞留時間 7 分で不安定末端部分の分解を行なった。不安定末端部分の分解されたポリアセタールは、ベント真空度 20 Torr の条件下に脱揮され、押出機ダイス部よりストランドとして押出され、ペレタイズされた。得られたペレットの MFI は 9.5 g/10 min であった。

【0080】

<炭酸カルシウム>

- (b-1) 白石工業（株）製 Brilliant-15
平均長さ 0.20 μm アスペクト比 1.0 立方体状 有機成分量 0.05% 未満
(b-2) 丸尾カルシウム（株）製カルテックス 5
平均長さ 1 μm アスペクト比 1.0 不定形 有機成分量 0.05% 未満
(b-3) 丸尾カルシウム（株）製スーパー S
平均長さ 4 μm アスペクト比 1.0 不定形 有機成分量 0.05% 未満

(b-4) 白石工業 (株) 製 R 重炭
平均長さ $40\mu\text{m}$ アスペクト比 1.0 不定形 有機成分量 0.05%未満

(b-5) 白石工業 (株) 製 PC
平均長さ $1.2\mu\text{m}$ アスペクト比 2.5 紡錘状 有機成分量 0.05%未満

【0081】

比較のために上記の炭酸カルシウム (b-1)、(b-3)、(b-4)、(b-5) を用いて、表面処理を予め施した炭酸カルシウム (b-6)、(b-7)、(b-8) (b-9) を作成した。表面処理は炭酸カルシウム 100 質量部に対してステアリン酸 (川研ファインケミカル (株) 製 F-3) を 3 質量部加えてヘンシェルミキサーにて $95 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 2000rpm で加熱、攪拌を行い、その後冷却し、表面処理を施した。

(b-6) ステアリン酸処理済炭酸カルシウム-1
平均長さ $0.20\mu\text{m}$ アスペクト比 1.0 立方体状 有機成分量 2.9%

(b-7) ステアリン酸処理済炭酸カルシウム-2
平均長さ $4\mu\text{m}$ アスペクト比 1.0 不定形 有機成分量 2.9%

(b-8) ステアリン酸処理済炭酸カルシウム-3
平均長さ $40\mu\text{m}$ アスペクト比 1.0 不定形 有機成分量 2.9%

(b-9) ステアリン酸処理済炭酸カルシウム-4
平均長さ $1.2\mu\text{m}$ アスペクト比 2.5 紡錘状 有機成分量 2.9%

【0082】

<カルボン酸>

ステアリン酸 (川研ファインケミカル (株) 製 F-3)

その他の添加剤

<酸化防止剤>

トリエチレングリコール-ビス- [3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオネート] (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製 I R G A N O X 245)

【0083】

<熱安定剤>

ポリアミド 66

50 質量%のポリアミド 66 の原料 (ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩) の水溶液 300g 作成した。さらに分子量調整用の酢酸 0.744g (0.0124mol) とヘキサメチレンジアミン 0.869g (0.0075mol) を加えて、攪拌機を有する容量 500ml のオートクレーブに仕込み、 55°C の温度で十分攪拌した。その後、窒素で置換した後、攪拌しながら温度を 55°C から約 270°C まで昇温した。この際、オートクレーブ内の圧力は、ゲージ圧にして約 1.77Mpa になるが、圧力が 1.77Mpa 以上にならないよう水を系外に除去しながら加熱を約 1 時間続けた。その後、約 1 時間をかけ、圧力を大気圧まで降圧し、その後加熱を止め、系を密封してから一昼夜放置して室温まで冷却した。オートクレーブを開け、ポリマーを取出し、粉碎機により粉碎した。

ステアリン酸カルシウム (川研ファインケミカル (株) 製 CS-2)

ハイドロタルサイト $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{CO}_3$ (協和化学工業 (株) 製 DHT-4C)

<離型剤>

エチレングリコールジステアレート (日本油脂 (株) 製 ユニスター E 275)

【0084】

[実施例 1~9]

表 1 に示した割合で、各成分を計量、混合し、二軸押し出し機 (池貝 (株) 製 PCM-30) を用いて、押出機のトップから添加して熔融混練し、それぞれポリアセタール樹脂組成物を得た。その際、熔融混練条件は温度 200°C 、回転数 150rpm で行った。評価結果を表 1 に示す。

【0085】

[比較例 1~21]

表 2、3 に示した割合で、各成分を計量、混合し、二軸押し出し機（池貝（株）製 PC M-30）を用いて、押出機のトップから添加して熔融混練し、それぞれポリアセタール樹脂組成物を得た。その際、熔融混練条件は温度 200 度、回転数 150 rpm で行った。評価結果を表 2、3 に示す。

表 1 から 3 から明らかなように本発明のポリアセタール樹脂組成物は、剛性、韌性、耐熱性、耐酸性にすぐれていることがわかる。

【0086】

また、実施例 3 および比較例 1 について摺動試験を行った。測定には、東洋精密工業（株）製ピン／プレート試験機 AFT-15MS を用いて、ピン側 SUS314、プレート側実施例 6、および比較例 1 のダンベル片、往復速度 30 mm/s、往復距離 20 mm、荷重 2 Kg、温度 25 度、湿度 50% の条件で行った。その結果、往復回数 1 回から 1 万回後までにおいて、実施例 3 では摩擦係数が 0.09 から 0.29 へ、そのときのダンベル片の磨耗深さが 10 μ m であるのに対し、比較例 1 では摩擦係数が 0.16 から 0.41 へ、そのときのダンベル片の磨耗深さが 73 μ m であった。このことから、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、本来ポリアセタール樹脂が持つ、優れた摺動性が更に向上していることがわかる。

【0087】

さらに、実施例 3 および比較例 1 について引っ張りクリープ試験を行った。測定には、東洋精密製作所（株）製クリープ試験機 100-6 を用いて、荷重 6 および 8 MPa、温度 130 度の条件で引っ張り試験片が破断するまでの時間を比較した。その結果、実施例 6 では、荷重 6 MPa のとき 9100 分、8 MPa のとき 3000 分、比較例 1 では荷重 6 MPa のとき 7300 分、8 MPa のとき 2700 分であった。このことから、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、本来ポリアセタール樹脂が持つ、優れた耐疲労性（耐クリープ性）が更に向上していることがわかる。

【0088】

【表1】

表1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ポリアセタール樹脂 (A)	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭酸カルシウム (B)	種類	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-1	b-2	b-2	b-2
	質量部	5	10	20	30	40	50	10	20	40
	質量部	0.15	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	0.3	0.6	1.2
カルボン酸 (C)										
その他の添加										
IRGANOX 245	質量部	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ポリアミド66	質量部	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ステアリン酸カルシウム	質量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ハイドロタルサイト	質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
エチレングリコールジステアレート	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
生産性の評価										
計量、配合時		○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶融混練時		○	○	○	○	○	○	○	○	△
樹脂組成物の特徴										
無機成分	%	4.4	8.8	16.4	22.8	28.2	33.0	8.8	16.4	28.2
最大凝集粒子径	μm	0.30	0.34	0.41	0.43	0.50	0.86	1.20	1.85	3.80
曲げ弾性率	GPa	2.81	3.02	3.27	3.54	3.85	4.15	2.92	3.21	3.70
曲げ強度	MPa	91	92	88	85	81	78	90	88	81
引張強度	MPa	59	55	49	44	40	36	56	50	40
引張伸び	%	34	40	42	51	38	25	37	43	37
ノッチ付き Izod	(J/m)	66	72	71	67	48	40	62	63	43
耐酸試験										
重量減	%	26.1	15.3	10.2	7.5	6.1	5.1	15.8	10.3	6.8
引っ張り強度保持率	%	76	92	92	92	93	94	90	92	91
引っ張り強度保持率	%	15	20	24	34	48	50	21	24	25
ホルムアルデヒド発生速度	ppm/min.	4	4	5	8	10	15	4	6	19

【0089】

【表2】

表2

	単位	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
ポリアセタール樹脂(A)	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭酸カルシウム(B)	種類	-	b-1	b-3	b-3	b-3	b-3	b-4	b-4	b-5	b-5	b-5
	質量部	0	10	10	20	10	20	10	20	10	20	40
カルボン酸(C)	質量部	0	0	0	0	0.3	0.6	0.3	0.6	0.3	0.6	1.2
その他の添加												
IRGANOX245	質量部	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ポリアミド66	質量部	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ステアリン酸カルシウム	質量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ハイドロタルサイト	質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
エチレンジグリコールジステアレート	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
生産性の評価												
計量、配合時		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶融混練時		○	×	△	×	○	×	○	×	○	○	△
樹脂組成物の特徴												
無機成分	%	0	8.8	8.8	16.4	8.8	16.4	8.8	16.4	8.8	16.4	28.2
最大凝集粒子径	μm	-	0.40	5.8	10.2	5.5	8.7	85	120	2.9	3.8	5.5
曲げ弾性率	GPa	2.78	2.96	2.97	3.29	2.82	3.01	2.79	2.90	2.95	3.26	3.88
曲げ強度	MPa	92	91	91	90	88	85	87	84	90	88	82
引張強度	MPa	62	57	57	52	55	49	54	49	56	51	43
引張伸び	%	37	32	37	42	26	24	21	17	40	43	43
ノッチ付きIzod	(J/m)	50	68	57	46	38	35	35	34	60	63	46
耐酸試験												
重量減	%	35.2	15.7	16.3	10.7	22.0	11.7	25.3	11.8	16.4	10.5	6.5
引っぱり強度保持率	%	60	91	88	90	90	94	78	94	90	94	93
引っぱり強度保持率	%	9	47	45	53	39	38	40	42	21	22	13
ホルムアルデヒド発生速度	ppm/min.	6	68	42	59	10	36	11	51	6	10	23

【0090】

【表3】

表3

	単位	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21
ポリアセタール樹脂 (A)	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸処理済	種類	b-6	b-6	b-6	b-7	b-7	b-8	b-8	b-9	b-9	b-9
炭酸カルシウム (B)	質量部	10.3	20.6	41.2	10.3	20.6	10.3	20.6	10.3	20.6	41.2
カルボン酸 (C)	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他の添加											
IRGANOX 245	質量部	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
ポリアミド66	質量部	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
ステアリン酸カルシウム	質量部	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
ハイドロタルサイト	質量部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
エチレングリコールジステアレート	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
生産性の評価											
計量、配合時		×	×	×	×	○	×	×	×	×	×
溶融混練時		○	○	○	○	×	○	×	○	○	○
樹脂組成物の特徴											
無機成分	%	8.8	16.4	28.2	8.8	16.4	8.8	16.4	8.8	16.4	28.2
最大凝集粒子径	μm	0.38	0.51	0.55	5.6	9.0	86	129	3.0	3.9	5.9
曲げ弾性率	GPa	2.94	3.18	3.79	2.81	2.94	2.77	2.84	3.01	3.26	3.80
曲げ強度	MPa	90	87	80	87	84	86	83	89	88	82
引張強度	MPa	56	50	42	55	50	55	49	57	51	42
引張伸び	%	30	45	32	28	19	21	10	42	44	24
ノッチ付き Izod	(J/m)	70	66	61	36	36	35	34	57	61	48
耐酸試験											
重量減	%	21.5	10.3	6.6	25.3	12.1	22.0	12.3	17.3	11.0	7.0
引張り伸び保持率	%	92	92	92	91	94	81	92	92	96	93
引張り強度保持率	%	19	24	30	30	33	38	39	21	29	15
ホルムアルデヒド発生速度	ppm/min.	6	7	10	16	32	21	48	5	8	14

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明で得られるポリアセタール樹脂組成物は、本来ポリアセタール樹脂が持つ特徴を有し、剛性、靱性、耐熱性、さらには耐酸性に優れ、かつ生産性、作業性に優れるために、自動車、電気電子、その他工業などの分野で好適に利用できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本来ポリアセタール樹脂が持つ特徴を有し、剛性、靱性、耐熱性、さらには耐酸性に優れ、かつ生産性、作業性に優れたポリアセタール樹脂組成物及びその成形品を提供する。

【解決手段】 ポリアセタール樹脂 (A) 100質量部に対して、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ であり、かつ粒子の平均長径 (L) と粒子の平均短径 (d) の比である平均アスペクト比 (L/d) が3以下であり、かつその表面処理剤、付着剤または錯化剤に由来する有機成分が0.1%未満である炭酸カルシウム (B) 0.1～100質量部、カルボン酸 (C) 0.01～10質量部を配合してなることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-091049
受付番号	50400501578
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 3月26日

特願 2 0 0 4 - 0 9 1 0 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社